

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48142

(43) 公開日, 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 14/00				
A 0 1 N 59/16		A 9155-4H		
C 0 3 C 3/091				
4/00				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-194551	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月5日	(72) 発明者	江村 靖 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	近藤敏和 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	黒田 勇 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 銀イオン含有ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 銀コロイドあるいは金属銀の析出がなくすることにより白金設備のトラブルを生じることなく、かつ原料として用いた銀の大部分を効率的に銀イオンとして含む硼珪酸アルカリガラス組成物の製造法を提供する。

【構成】 銀イオンを含有する硼珪酸アルカリガラスの製造方法において、アルカリ金属および硼素の原料の少なくとも1部としてアルカリ金属の硼酸塩を使用することを特徴とする銀イオン含有ガラスの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀イオンを含有する硼珪酸アルカリガラスの製造方法において、アルカリ金属および硼素の原料の少なくとも一部としてアルカリ金属の硼酸塩を使用することを特徴とする銀イオン含有ガラスの製造方法。

【請求項2】 前記アルカリ金属の硼酸塩は結晶水を含有する四硼酸ナトリウムである請求項1記載の銀イオン含有ガラスの製造方法。

【請求項3】 アルカリ金属の原料の少なくとも一部として、更に芒硝を使用する請求項1記載の銀イオン含有

ガラスの製造方法。
【請求項4】 前記硼珪酸アルカリガラスが、 SiO_2 25～60重量%、 Al_2O_3 0～20重量%、 Na_2O 8～26重量%、 B_2O_3 18～60重量%、 Ag_2O 0.05～2.0重量%を主成分とする組成物である請求項1記載の銀イオン含有ガラスの製造方法。

【請求項5】 前記硼珪酸アルカリガラスが、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (重量比) がすくなくとも2.25の成分比を有するものである請求項4記載の銀イオン含有ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は銀イオン含有ガラスの製造方法、特に抗菌性のある銀イオンを含有する硼珪酸アルカリガラスからなる銀イオン含有ガラスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1価の銀イオン (Ag^+) および銅イオン (Cu^+) が微生物などの下等生物に対して毒性を示すことはよく知られている。本明細書において、微生物を、狭義の微生物である細菌、菌類、ウイルスおよび、広義の微生物である原生動物、藻類などを含めたものとして定義する。また、前記の微生物などに対して毒性作用 (抗菌作用を含む) を示すことを、単に抗菌性があるということにする。これまでに銀イオン (Ag^+) を硼珪酸塩系の溶解性ガラスに含有させて抗菌性を付与する方法が数多く提案されている (例えば特開平2-302355および特公平4-50878)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の Ag^+ 含有硼珪酸塩系ガラスにおいては、ガラス中に銀コロイドや金属銀の析出が認められる。すなわち特開平2-302355では、実施例で20モル%の B_2O_3 、50モル%の SiO_2 、30モル%の Na_2O のガラス組成を挙げているが、この組成物は金属 Ag が析出しやすく、以下に述べる欠点を有する。

【0004】ガラスの製造工程では白金類がガラス熔融用つばやポット、さらに熔融窯の内張りなどに多用されている。ガラス中に銀が Ag^+ として存在する場合に

金属銀が析出するとこの銀が白金類と低融点の合金を作って、脆くなり白金材料に亀裂が入ったりして、白金設備のトラブルに成りやすい。

【0005】また、抗菌作用があるのはガラス中の Ag^+ であって、ガラス中に銀コロイドや金属状態で存在する銀は抗菌作用はあまり期待できない。熔融ガラス中の銀コロイドや金属銀の析出を少なくして、できるだけ銀の大部分を Ag^+ の状態にすれば少量の銀で抗菌作用を発揮することになり、高価な銀の使用量を少なくすることができる。

【0006】ガラス中に Ag^+ を安定に含有させる方法として、酸化性雰囲気での熔融 (特開平1-317133) が提案されているが、この方法では銀コロイドあるいは金属銀の析出抑制が十分ではなく、また溶解のための費用が増加して経済的ではない。

【0007】本発明は上記の問題点を解決して、銀コロイドあるいは金属銀の析出をなくすることにより、白金設備のトラブルが生じることなく、かつ原料として用いた銀の大部分を効率的に抗菌作用の強い Ag^+ として含むガラス組成物の製造法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものである。すなわち本発明は、銀イオンを含有する硼珪酸アルカリガラスの製造方法において、アルカリ金属および硼素の原料の少なくとも一部としてアルカリ金属の硼酸塩を使用することを特徴とする銀イオン含有ガラスの製造方法である。

【0009】本発明において、原料の少なくとも一部として使用するアルカリ金属の硼酸塩は硼珪酸塩系ガラスのアルカリ金属酸化物 (Na_2O 、 K_2O など) 成分および B_2O_3 成分の原料となる。アルカリ金属の硼酸塩としては、例えば四硼酸ナトリウム、五硼酸ナトリウム、六硼酸ナトリウム、八硼酸ナトリウム、二硼酸ナトリウムなどの硼酸ナトリウム；メタ硼酸カリウム、四硼酸カリウム、五硼酸カリウム、六硼酸カリウム、八硼酸カリウムなどの硼酸カリウム、を列挙することができる。それらの中で、アルカリ金属の含水硼酸塩、例えば含水四硼酸ナトリウムが特に好ましい。その理由は、アルカリ金属の含水硼酸塩、例えば含水四硼酸ナトリウムが、銀成分の原料として使われる硝酸銀の分解温度 (444°C) 以下で融液になり、硝酸銀をよく溶かし込むため、 Ag^+ を安定化させ、熔融温度でもそのままガラス中に Ag^+ として存在させられると思われる。

【0010】またナトリウムの硫酸塩である芒硝は、一般にガラスの澄清剤として用いられているが、澄清作用の他に酸化作用も持ち合わせている。アルカリ金属の硼酸塩に芒硝を併用させることによってさらに銀を酸化させ、ガラス中に Ag^+ としてさらに安定に溶解させることができる。芒硝の好ましい使用量はガラス原料の珪砂に対して1～12重量%である。

【0011】Ag+含有硼珪酸塩系ガラスのアルカリ金属酸化物成分の少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも95重量%をアルカリ金属の硼酸塩から供給することが好ましい。

【0012】上記アルカリ金属の硼酸塩として四硼酸ナトリウムを使用する場合、四硼酸ナトリウムは $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1:2.25$ （重量比）の割合で含有するので、次に述べるように、Ag+含有硼珪酸塩系ガラスが $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ （重量比）が2.25以上の割合の組成を有することが好ましい。すなわち、ガラス組成の $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ （重量比）が2.25以上であるときは、四硼酸ナトリウムの他に B_2O_3 を供給しなければならないが、その原料に硼酸や三酸化二硼素を使用することになるが、 B_2O_3 はAg+を安定にする成分なので問題はない。しかし2.25未満になると、逆に Na_2O を四硼酸ナトリウム以外の原料で供給しなければならないが、 Na_2O 原料として一般によく用いられている炭酸塩または硝酸塩ではAg+を安定にすることができない。Na₂O原料としての炭酸塩および硝酸塩の使用量合計はガラス原料に対して酸化物換算で20重量%未満にすることが好ましい。

【0013】本発明において、抗菌性ガラスとして、SiO₂ 25~60重量%、Al₂O₃ 0~20重量%、Na₂O 8~26重量%、B₂O₃ 18~60重量%、Ag₂O 0.05~2.0重量%を主成分とする硼珪酸塩系ガラスが好ましく用いられ、この原料にナトリウムの硼酸塩、特に含水四硼酸ナトリウムを使用することによって、または芒硝と併用することによって、銀をAg+として安定に溶解させることができるのである。

【0014】

【作用】前述の硼珪酸塩系ガラスにおいて、アルカリ金属酸化物の原料にアルカリ金属の硼酸塩、特に含水四硼酸ナトリウムを用いることにより、銀コロイドや金属銀が析出することなくAg+として安定にガラス中に溶け込むため、設備に使用されている白金類を損傷することなく、また抗菌作用をもつ溶解性のガラスを提供することができる。

【0015】

【実施例】表1に示すガラス1~5の目標組成になるように珪砂、酸化アルミニウム、芒硝、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、四硼酸ナトリウムの無水物・5水和物・10水和物（硼砂）、四*

* 硼酸カリウムの4水和物、六硼酸カリウムの5水和物、硼酸、および硝酸銀を調合して表2~9に示すようにバッチを調整した。実施例1~5、比較例1~4（表2~3）の調合はガラス1の組成になるように、実施例6、7、比較例5、6（表4）の調合はガラス2の組成になるように、実施例8、9、比較例7、8（表5）の調合はガラス3の組成になるように、実施例10~14、比較例9~12（表6~7）の調合はガラス4の組成になるように、実施例15~18、比較例13、14（表8~9）の調合はガラス5の組成になるようにそれぞれ調整している。なお表中の原料の数値はガラス300gをつくるのに必要な重量（g）を表し、また表3、4、5、7、9の「溶解しているAg+量（%）」の数値は、銀の原料である硝酸銀量（Ag₂O量に換算）に対するガラス中に溶解しているAg+量（Ag₂O量に換算、ただし析出金属銀は除外し、コロイド銀を含む）の割合（%）（計算値）を表している。このバッチを、金属銀の析出が多いと予測される場合にはアルミナ坩堝に入れ、それ以外の場合には白金坩堝に入れて、電気炉内で1400~1500℃、2時間加熱して溶融した。溶融したガラスをステンレス板の上に流し出し、板状に成形後、徐冷した。

【0016】これらの試料について、金属銀の析出状態、ガラスの着色状態を次に示す方法により測定した。

・金属銀の析出状況

上述のようにして溶融、徐冷後の板状ガラスにハロゲンランプを照射して、その板状ガラス中に存在する、長径が10μm以上の金属銀を、40倍の倍率のルーペを用いてカウントし、ガラス100g当りの個数で表し、金属銀の析出が全くなかった場合には○、金属銀の数が10個以下の場合には○、10個を超える場合には×で示した。金属銀の大きさ（長径）は大部分が80μm以下のため、10個以下の場合には白金類や品質に与える影響は小さくて、製品の品種によっては無視できる程度である。

・ガラスの着色状態上のサンプルで黄色や褐色の発色（銀コロイドによる発色）が肉眼で認められない場合を○とし、着色が認められる場合を×とした。着色が認められる場合の銀コロイドの重量は、金属銀の数が10個を超える場合の金属銀重量に相当する。

【0017】

【表1】

組成	ガラス1 (重量%)	ガラス2 (重量%)	ガラス3 (重量%)	ガラス4 (重量%)	ガラス5 (重量%)
SiO ₂	55.0	55.0	55.0	40.0	55.0
Al ₂ O ₃	9.0	9.0	9.0	0	10.0
Na ₂ O	10.0	0	0.3	10.0	20.0

(4)

特開平7-48142

5					6
K ₂ O	0	10.0	9.7	0	0
B ₂ O ₃	26.0	26.0	26.0	50.0	15.0
Ag ₂ O	0.4	0.4	0.4	1.5	0.4

【0018】

* * 【表2】

ガラス1の原料	実施例				
	1	2	3	4	5
珪砂	165.17	165.17	165.17	165.17	165.17
酸化アルミニウム	27.14	27.14	27.14	27.14	27.14
芒硝	0	0	1.99	1.99	1.99
炭酸ナトリウム	0	0	0	0	0
硝酸ナトリウム	0	0	0	0	0
四硼酸ナトリウム(無水物)	0	0	0	0	94.59
四硼酸ナトリウム(5水物)	141.02	0	136.93	0	0
硼砂	0	184.62	0	179.26	0
硼酸	18.78	18.78	22.25	22.25	22.25
硝酸銀	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
金属銀の析出状況	○	○	◎	◎	○
ガラスの着色状況	○	○	○	○	○

【0019】

※ ※ 【表3】

ガラス1の原料	比較例			
	1	2	3	4
珪砂	165.17	165.17	165.17	165.17
酸化アルミニウム	27.14	27.14	27.14	27.14
芒硝	0	0	1.99	1.99
炭酸ナトリウム	51.31	0	49.82	0
硝酸ナトリウム	0	82.29	0	79.90
四硼酸ナトリウム(無水物)	0	0	0	0
四硼酸ナトリウム(5水物)	0	0	0	0
硼砂	0	0	0	0
硼酸	138.50	138.50	138.50	138.50
硝酸銀	1.76	1.76	1.76	1.76
金属銀の析出状況	×	×	×	×
ガラスの着色状況	×	×	○	○
溶解しているAg ⁺ 量(%)	90	91	95	96

【0020】

★ ★ 【表4】

7		8	
ガラス2の原料		比較例	
		5	6
珪砂	165.17 165.17	165.17	165.17
酸化アルミニウム	27.14 27.14	27.14	27.14
芒硝	0 0	0	0
炭酸カリウム	0 0	44.62	0
硝酸カリウム	0 0	0	64.40
四硼酸カリウム(四水和物)	97.29 0	0	0
六硼酸カリウム(五水和物)	0 125.20	0	0
硼酸	59.74 20.36	138.50	138.50
硝酸銀	1.76 1.76	1.76	1.76
金属銀の析出状況	○ ○	×	×
ガラスの着色状況	○ ○	×	×
溶解しているAg ⁺ 量(%)	100 100	90	90

【0021】

* * 【表5】

ガラス3の原料		比較例	
		7	8
珪砂	165.17 165.17	165.17	165.17
酸化アルミニウム	27.14 27.14	27.14	27.14
芒硝	1.99 1.99	1.99	1.99
炭酸カリウム	0 0	42.74	0
硝酸カリウム	0 0	0	62.5
四硼酸カリウム(四水和物)	94.47 0	0	0
六硼酸カリウム(五水和物)	0 121.44	0	0
硼酸	62.02 23.90	138.50	138.50
硝酸銀	1.76 1.76	1.76	1.76
金属銀の析出状況	◎ ◎	×	×
ガラスの着色状況	○ ○	○	○
溶解しているAg ⁺ 量(%)	100 100	95	95

【0022】

※ ※ 【表6】

(6)

特開平7-48142

9	10				
ガラス4の原料	実施例				
	10	11	12	13	14
珪砂	120.12	120.12	120.12	120.12	120.12
芒硝	0	1.44	0	1.44	1.44
炭酸ナトリウム	0	0	0	0	0
硝酸ナトリウム	0	0	0	0	0
四硼酸ナトリウム(無水物)	0	0	0	0	95.37
四硼酸ナトリウム(5水物)	141.02	138.06	0	0	0
硼砂	0	0	184.62	180.74	0
硼酸	146.63	149.14	146.63	149.14	149.14
硝酸銀	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60
金属銀の析出状況	◎	◎	◎	◎	○
ガラスの着色状況	○	○	○	○	○

【0023】

* 20 * 【表7】

ガラス4の原料	比較例			
	9	10	11	12
珪砂	120.12	120.12	120.12	120.12
芒硝	0	0	1.44	1.44
炭酸ナトリウム	51.31	0	50.23	0
硝酸ナトリウム	0	82.29	0	80.56
四硼酸ナトリウム(無水物)	0	0	0	0
四硼酸ナトリウム(5水物)	0	0	0	0
硼砂	0	0	0	0
硼酸	266.36	266.36	266.36	266.36
硝酸銀	6.60	6.60	6.60	6.60
金属銀の析出状況	×	×	×	×
ガラスの着色状況	×	×	○	○
溶解しているAg ⁺ 量(%)	95	96	98	98

【0024】

※ ※ 【表8】

1 1	1 2			
ガラス 5 の原料	実施例			
	15	16	17	18
珪砂	165.17	165.17	165.17	165.17
酸化アルミニウム	30.15	30.15	30.15	30.15
芒硝	19.94	19.94	19.94	19.94
炭酸ナトリウム	53.50	0	53.50	0
硝酸ナトリウム	0	85.80	0	85.80
四硼酸ナトリウム(無水物)	0	0	0	0
四硼酸ナトリウム(5水物)	94.12	94.12	0	0
硼砂	0	0	123.22	123.22
硝酸銀	1.76	1.76	1.76	1.76
金属銀の析出状況	○	○	○	○
ガラスの着色状況	○	○	○	○

【0025】

【表9】

ガラス5の原料	比較例	
	13	14

珪砂	165.17	165.17
酸化アルミニウム	30.15	30.15
芒硝	0	0
炭酸ナトリウム	102.62	0
硝酸ナトリウム	0	164.58
四硼酸ナトリウム(無水物)	0	0
四硼酸ナトリウム(5水物)	0	0
硼砂	0	0
硼酸	79.91	79.91
硝酸銀	1.76	1.76

金属銀の析出状況	×	×

ガラスの着色状況	×	×

溶解しているAg ⁺ 量(%)	80	83
=====		

【0026】表2～9から明らかなように、実施例のい*

20 * ずれのガラスも金属銀の析出は全くないか、無視できる程度に少なく、また着色の心配もない。それに対して、比較例のガラスは以下に述べる欠点を持つ。比較例1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14は金属銀が非常に多く析出し、さらにガラスが着色する。その他の比較例はガラスが着色することはないが、金属銀は多く析出する。

【0027】なお、比較例のすべてについて、ガラス中に溶解しているAg⁺量(Ag₂O量で換算)を計算すると、硝酸銀の80～98%がAg⁺としてガラス中に溶解していることがわかったが、実際に比較例1を200ccの白金るつぼ(厚み0.5mm)を用いて前記の溶融条件で1回溶融した結果、白金が脆化し、クラックが発生した。

【0028】最後に、実施例で金属銀が全く析出しなかったものについては、これを前記の溶融条件で数十回白金るつぼで溶融しても、白金るつぼが脆化することはない。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明の銀イオン含有ガラスは珪酸塩系ガラスのアルカリ金属酸化物の原料にアルカリ金属の硼酸塩、特に含水四硼酸ナトリウムを使用することによって、コスト的に有利に抗菌性に優れた銀イオンを含有するガラスの製造を可能にすることができる。